

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-24243

(43) 公開日 平成9年(1997) 1月28日

(51) Int. Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/70			B 0 1 D 53/34	1 3 4 E
A 6 2 D 3/00	Z A B		A 6 2 D 3/00	Z A B

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-194134  
 (62) 分割の表示 特願平7-28619の分割  
 (22) 出願日 平成7年(1995) 1月6日

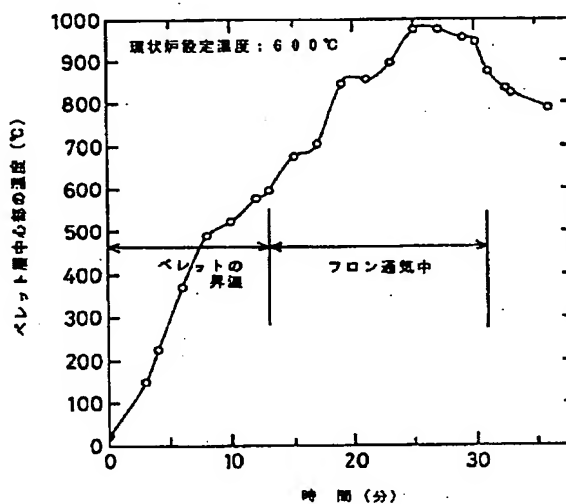
(71) 出願人 000224798  
 同和鉱業株式会社  
 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号  
 (71) 出願人 000224802  
 同和鉄粉工業株式会社  
 岡山県岡山市築港栄町7番地  
 (72) 発明者 酒井 均  
 岡山県岡山市築港栄町7番地 同和鉄粉工業株式会社内  
 (74) 代理人 弁理士 和田 憲治 (外1名)

(54) 【発明の名称】 フロン分解剤

(57) 【要約】

【課題】 フロンの種類や容量を問わず、経済的で簡単な装置で迅速且つ安定確実に分解できるフロン分解剤を提案する。

【解決手段】 炭素質材料例えばチャー炭、コークス、木炭または活性炭等と、アルカリ土類金属化合物例えばカルシウム酸化物、カルシウム水酸化物または炭酸塩等とからなるフロン分解剤である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素質材料とアルカリ土類金属化合物とからなるフロン分解剤。

【請求項2】 粉状の炭素質材料と粉状のアルカリ土類金属化合物との混合粉体を造粒してなるフロン分解剤。

【請求項3】 炭素質材料がチャー炭、コークス、木炭および活性炭の群から選ばれる少なくとも一種であり、アルカリ土類金属化合物がカルシウム酸化物、カルシウム水酸化物および炭酸塩の群から選ばれる少なくとも一種である請求項1または2に記載のフロン分解剤。

【請求項4】 アルカリ土類金属化合物／炭素質材料の重量比が0.5～4.0である請求項1、2または3に記載のフロン分解剤。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フロンの分解剤に関するものである。本明細書において“フロン”または“フロンガス”とは、簡単な炭化水素類（例えばメタンやエタンなど）の幾つかの水素原子をフッ素原子や塩素原子で置換した一連の化合物を総称する意味で使用する。

【0002】

【従来の技術】フロンは化学的にも熱的にも安定であることから、洗浄剤や冷凍機の冷媒、合成樹脂の発泡剤、スプレー剤等の用途に広く使用されてきたが、大気中に放出されると分解されないまま成層圏に達してオゾン層を破壊し、紫外線による皮膚ガンや白内障などの病気や地球温暖化の原因となるため、世界的に社会問題化しており今世紀中に全廃という国際決議がなされた。しかしながら、フロンの分解に関する技術はまだ十分に確立されてい

【0003】今世紀中にフロン全廃という国際決議がなされている以上、フロンの分解技術の確立は緊急課題である。現在、わが国で提案されているフロン分解技術としては、次の5種類が代表的なものである。

【0004】1) 燃焼分解法・化石燃料の燃焼熱で内熱式または外熱式に加熱された装置内でフロンガスを分解するものであり、高温を必要とする。

2) プラズマ分解法・プラズマトーチ内の最高1000℃に達するプラズマ流中にフロンガスを導入することによってフロンを高速分解する方法である。

3) 触媒分解法・適切な固体触媒の表面にフロンガスと水蒸気を大気圧下で流通させることによってフロンを分解する。

4) 試薬分解法・例えば、ナトリウムナフタレニド試薬を有機溶媒に溶解して気体または液体のフロンと反応させ、試薬中のNa<sup>+</sup>イオンと、フロン中のCl<sup>-</sup>およびF<sup>-</sup>イオンとの反応によりNaClおよびNaFを生成させてフロンを還元分解する方法である。

5) 超臨界水分解法・水の臨界点を越えた状態では液

体とも気体とも異なる超臨界状態となるが、この状態ではフロンの加水分解が容易に進行する。この現象を利用してフロンを分解する方法である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】前記1)～5)のいずれのフロンの分解方法も未だ基礎研究段階にあり、汎用性のある確立した技術とは言えない。

【0006】フロンの市場での流通は、小容量のものから大容量のものまで、各種各様に広く分布している。従って、これらフロンの分解を行うには、種類や容量を問わず安全確実に分解できること、経済的な装置であること、分解に使用する資材が入手しやすくかつ安全であること、迅速に処理できること、等の要求を同時に満たす簡易な技術が望まれる。

【0007】この要求を満たすべく、先に本出願人はマイクロ波を利用したフロン分解方法を特願平5-101842号並びに特願平5-191658号で提案した。即ち、特願平5-101842号において、マグネタイト（又はミルスケール）をマイクロ波で加熱し、この発熱状態にあるマグネタイトにフロンガスを接触させるとフロンがほぼ完全に分解することを見出した。

【0008】しかしながら、該方法の場合には、フロン分解後の反応助剤中に不安定なFeCl<sub>2</sub>やFeF<sub>3</sub>が生成するので、これを無害化するための後処理が必要である。そこで、特願平5-191658号では、該方法を改善し、後処理の負担を軽減するため、炭素質材料とアルカリ土類金属の酸化物または塩類とからなる混合物にマイクロ波を照射して発熱させ、この発熱状態にある該混合物にフロンガスを接触させる方法を提案した。

【0009】より詳しくは、炭素質材料（例えば、チャー炭、コークス又は木炭等）とアルカリ土類金属化合物（例えば、炭酸塩又は硫酸塩）との混合物を、耐熱材料からなる容器に充填してマイクロ波を照射すると、炭素質材料がマイクロ波を吸収して発熱する。混合物が600℃以上になったところへフロンガスを通気させて接触させると、フロンガスは分解し、発生した塩素やフッ素などのハロゲンは、アルカリ土類金属の酸化物または塩類と反応し、アルカリ土類金属のハロゲン化物として捕捉されるという方法である。

【0010】上記した2発明の方法においては、加熱方法にマイクロ波を用いることにより迅速かつ高温に反応を開始することができることが特徴の一つであった。これにより、混合物を充填した容器を多数個準備しておき、容器を次々に取り替えることで、反応装置をコンパクトに作製できるというものであった。

【0011】しかしながら、迅速に加温するための高出力のマイクロ波が必要であるが、このためにはマイクロ波発信器の大きさと高価さには問題が残っていた。即ち、反応装置全体としては、かなり大がかりなものとなる点である。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の課題を解決するため、さらに研究を進めた結果、炭素質材料とアルカリ土類金属の化合物とを含有する物質を耐火性の容器に充填し、加熱炉（例えば、環状炉あるいはマッフル炉）で好ましくは600℃以上に加熱し、実質上非酸化性雰囲気下でフロンガスを接触させることにより、フロンガスを分解でき、しかも有害な塩素ガス、フッ素ガス、塩化水素ガスあるいはフッ化水素ガス等を生成しないことを見出した。

【0013】したがって、本発明によれば、マイクロ波加熱ではなく外熱式加熱でフロンを分解する方法を新たに提供するもので、この方法に用いる炭素質材料とアルカリ土類金属化合物とからなるフロン分解剤を提供する。

【0014】外熱式等の加熱炉を用いることにより、ニクロム線やシリコニット等のヒーターを用いて加熱すれば、マイクロ波加熱と比較して安価に加熱装置を組むことができるのが特徴である。

## 【0015】

【発明の実施の形態】まず、本発明におけるフロンガス分解の中核をなす、炭素質材料とアルカリ土類金属の化合物とを含有する物質についてであるが、粉状の混合物粉体をベレット状等に造粒しておくことが、フロンガスの通気性と接触効率の点で望ましい。粉状の混合物をそのまま容器に充填すると、ガスの通気の際にショートパスを生じて接触効率が悪化し、十分な反応が行われない可能性がある。また、ベレット状等に造粒する代わりに、粒状の炭素質材料の表面に粉状のアルカリ土類金属の化合物を付着させたものでもよい。

【0016】次に、フロンガスの分解作用を行う要因について研究したところ、炭素質材料の一種であるチャー炭の微粉のみでベレットを作成し、容器に充填して加熱し、フロンガスを通気した場合、分解してフッ素ガスが発生することが分った。逆にアルカリ土類金属の酸化物である酸化カルシウムのみでベレットを作成し、同様に実験を行っても、同様にフッ素ガスが発生した。

【0017】以上のことから、フロンの分解は加熱した炭素質材料単体でも可能であるが、発生する塩素ガスやフッ素ガスを固定できない。また、アルカリ土類金属の化合物単体でもフロンは熱分解されるが、有毒ガスを固定できないということが分った。従って、好ましくは600℃以上でフロンの分解処理を行うには、炭素質材料とアルカリ土類金属化合物とを含有する物質が必要不可欠であると考えられる。

【0018】炭素質材料（例えば、チャー炭、コークス、木炭または活性炭等）とアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物または塩類等の化合物とを含有する物質を加熱すると、水酸化物や炭酸塩等の塩類は分解して活性な酸化物となり、フロンが分解して発生した塩素やフッ

素等のハロゲンをアルカリ土類金属のハロゲン化物として固定することができる。むしろ、アルカリ土類金属の酸化物は、水酸化物や塩類の分解から得られたものであるか否かを問わない。

【0019】アルカリ土類金属の酸化物、水酸化物または塩類等の化合物として、経済性や入手のし易さ、取り扱い易さの点からは、カルシウム酸化物、カルシウム水酸化物、カルシウム炭酸塩が望ましい。また、炭素質材料とアルカリ土類金属化合物とに水を添加して混練し、押し出し機などで造粒する場合は、水を添加したときの発熱の点や、でき上がったベレット強度の点から、特にカルシウム水酸化物が好ましい。この場合には、結合剤等を用いなくても、十分なベレット強度が得られる。

【0020】炭素質材料とアルカリ土類金属化合物の割合については、重量比でアルカリ土類金属化合物／炭素質材料が0.5～4.0の範囲が好ましい。

【0021】炭素質材料とアルカリ土類金属化合物の混合物を入れる反応容器としては、気密性及び耐熱性を有する材質のものであれば金属質、非金属質を問わないが、耐久性と経済性の点でセラミック材料（アルミナ、ムライト等）が望ましく、また形状については、フロンガスと混合物との接触を満足するようなものであれば、その形状のいかんを問わない。

【0022】炭素質材料とアルカリ土類金属化合物の混合物の容器を加熱する方法としては種々考えられるが、温度制御のし易さと装置の簡便さから電気ヒーターによる加熱方式が好ましく、炉の形式は容器の形状に合わせたものが適用できる。例えば、円柱形の反応容器を1本加熱するのであれば環状炉（管状炉）を、また多数本を1度に加熱するのであれば方形のマッフル炉といった具合である。

【0023】一例として、図1に円柱状の反応容器を使用してフロンを分解する装置を示す。

【0024】本発明の加熱方法を、前記の発明のマイクロ波加熱による方法と比較した場合、反応開始温度にまで炭素質材料とアルカリ土類金属化合物との混合物を昇温するのに時間を要するという問題がある。しかしながら、これは反応容器を2組加熱できるようにした炉で、片方で分解反応をしている間に空いた方で予熱しておき、分解反応が終わった時点でガスの通気を切り替えて予熱した容器に流すというように、交互に使用できるようにすれば、連続的に反応を持続することができ、欠点とは言えない。

【0025】フロンガスの通気を開始する場合には、該混合物の温度が600℃以上になってからの方がよい。図2のグラフは600℃に設定した環状炉に、外径36mm、肉厚2mmのムライト管にチャー炭と石灰を重量比で1:3で混合して作成したベレット100gを充填したものを設置したときの、管内中央の温度の変化を測定したものである。

5

【0026】加熱開始後13分で600℃に達し、フロンR-113を2.4g/minで通気したところ、通気開始後13~14分で980℃に達した様子を示している。これは、フロンの分解反応が発熱を伴うからであると考えてよい。通気開始後18分で880℃に下がり始め、同時に排ガス中からフッ素が100ppm検出された。これは、この時点で分解反応が終わりかけている様子を示すものである。

【0027】フロンガスを容器の該混合物の充填層に連続的に送り込むには、気化性の高いフロンであれば減圧弁を使用して流量調整する。また、常温で液体であるようなフロンの場合には、液体フロンを入れた容器を湯煎などの方法で温めることによりフロンを気化させ、その蒸発による膨張圧力を利用してフロンガスを連続的に送り込むことができる。いずれの場合にしても、窒素などの不活性ガスをキャリアーとして用いてもよい。

【0028】加熱状態にある炭素質材料とアルカリ土類金属の酸化物の混合物に、フロンが接触するとフロンの種類に応じて、次のような反応が進行すると考えられる。即ち、アルカリ土類金属としてCaを例にとると、  
 フロンR-11  $2CaO + CCl_2F_2 \rightarrow CaCl_2 + CaClF + CO_2$   
 フロンR-12  $2CaO + CCl_2F_2 \rightarrow CaCl_2 + CaF_2 + CO_2$   
 フロンR-13  $2CaO + CCl_2F_2 \rightarrow CaClF + CaF_2 + CO_2$   
 フロンR-113  $3CaO + C_2Cl_4F_2 \rightarrow CaCl_2 + CaF_2 + CaClF + CO + CO_2$   
 などの反応が進行してフロンが分解し、ハロゲン化カルシウムが生成すると同時にガス成分として炭酸ガス、場合によっては一酸化炭素を生じる。カルシウムを他のアルカリ土類金属、例えばベリリウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウムに代えた場合も同様であると考えてよい。

【0029】なお、アルカリ土類金属の水酸化物や炭酸塩を用いた場合には、高温でアルカリ土類金属酸化物に分解しているので、フロンの分解に関与するのは実際には該酸化物である。

【0030】このフロンと該混合物の反応は、アルカリ土類金属化合物だけでは有害な塩素ガスやフッ素ガス等が固定されずに排出されるので、加熱状態の炭素質材料の触媒作用によりフロンが分解され、発生期のフッ素や塩素原子は、アルカリ土類金属の水酸化物や塩類を用いた場合、同じく分解してできた活性状態のアルカリ土類金属酸化物と速やかに反応し、アルカリ土類金属ハロゲン化物として固定されるものであると説明される。

【0031】

【実施例】

実施例1

図1に、本発明法の実施例に使用した装置の概略を示

6

す。図1において、符号1は電気加熱方式によるシリコン環状炉、2は炭素質材料とアルカリ土類金属酸化物の混合物ペレットを充填するための反応容器、3は該混合物ペレット、4は該混合物ペレットの移動を防ぎ安定化するセラミックファイバー、5はガスの流通するシリコンチューブ6と反応容器2を接続し気密を保つためのシリコンゴム栓である。

【0032】本実施例に用いた該混合物のペレットは、16メッシュ以下のチャー炭と60メッシュ以下の石灰を重量比で1:3に混合し、水で混練して造粒乾燥後、窒素雰囲気中で600℃で熱処理して脱水し、6~8メッシュに整粒したものである。この混合物ペレット100gを、外径36mm、肉厚2mm、長さ700mmのムライト質の管状の反応容器に210mmの長さに充填し、あらかじめ600℃に保持した環状炉にセットした。

【0033】一方、沸点が47.6℃のフロンR-113を100cc入れたビンに60℃に保持したウォーターバス中に浸漬し、次いで環状炉内の中心温度が600℃となったのを確認後、該ビンで蒸発するフロンガスを流量調整器で100cc/分の流量で調節しながら、径が6mmのシリコンチューブ6を経て反応容器2に通気を開始した。分解処理中に発生する排ガスはすべてガス捕集バッグ（テドラーバッグ）に捕集した。

【0034】分解処理中、排出するガスを市販のガス検知管（ガステック株式会社製）を用いて、フロン、フッ素および塩素の濃度を測定し、排ガス中にフロン、フッ素および塩素のいずれかが検出された時点で処理を停止した。使用したガス検知管はフロンR-113だけでなく、フロンR-12、22、112、114などあらゆるフロンを検出でき、その検出限界はフロンは50ppm未満、フッ素は0.25ppm未満、塩素は5ppm未満のものである。従って、排ガス中に上記のガスが検出されるまでは少なくとも99.99%以上で分解したこと、並びに分解によって生成したフッ素および塩素は排ガス中に含まれることなく完全にアルカリ土類金属化合物中に固定されたことが分る。

【0035】本実施例では、通気開始後15分で初めてフッ素が100ppm以上が検出された。この時までのフロンガスの分解処理量は38.5gであった。

【0036】実施例2

チャー炭と石灰の混合比を2:1に変更した以外は、実施例1と同様の試験を行った。フロンガスを通気後5分までフロン、フッ素および塩素ガスはいずれも検出されなかった。フッ素を検出するまでのフロンの分解処理量は12.8gであった。

【0037】実施例3

チャー炭と石灰の混合比を1:4に変更した以外は、実施例1と同様の試験を行った。フロンガスを通気後13分までフロン、フッ素および塩素ガスはいずれも検出さ

れなかった。フッ素を検出するまでのフロンの分解処理量は34.2gであった。

#### 【0038】比較例1

反応容器に充填するペレットを粒状の6～8メッシュに篩分けしたチャー炭100gに変更した以外は、実施例1と同様の試験を行った。この試験では、フロンガスの通気を開始した直後から排ガス中にフッ素および塩素が検出された。

#### 【0039】比較例2

反応容器に充填するペレットを石灰のみで作成した以外は、実施例1と同様の試験を行った。この試験でも、比較例2と同様にフロンガスの通気を開始した直後から排ガス中にフッ素および塩素が検出された。

【0040】以上の結果をまとめて、表1に示す。同一重量の混合物で最もフロン分解量が多かったのは、チャー炭と石灰の混合比が1：3の場合であった。なお、表1のフロン分解量は、比較例のようにたとえフロンが分解したとしても、分解したハロゲン元素が排ガス中に排出された場合には、そのフロンの分解量は計算に入っていない。

#### 【0041】

【表1】

	充填物混合比 チャー炭：石灰	フロン 分解量（g）
実施例1	1：3	38.5
実施例2	2：1	12.8
実施例3	1：4	34.2
比較例1	1：0	0
比較例2	0：1	0

#### 【0042】

【発明の効果】以上のように、本発明によるフロン分解剤は、これを耐熱容器に充填し、加熱状態にしてフロンガスを通すという簡便な装置で、社会問題化しているフロンガスを安全にしかも比較的安価に処理することができるものである。

#### 【図面の簡単な説明】

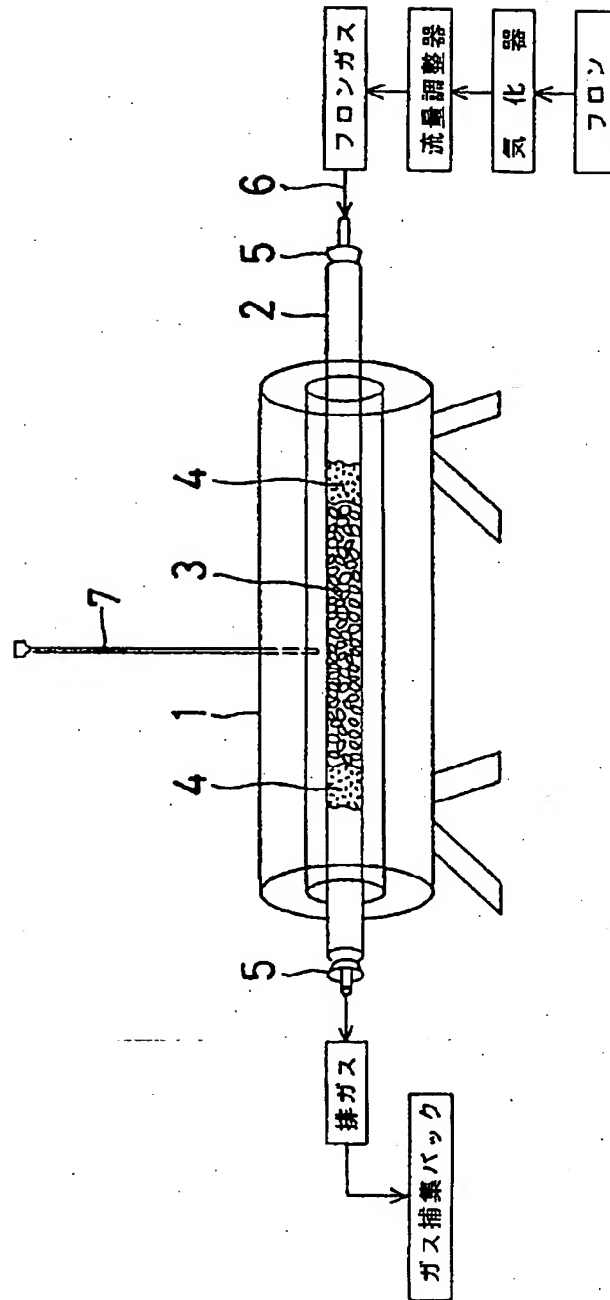
【図1】本発明で試験を行った装置の機器配置系統の説明図である。

【図2】フロン分解中の管中心部の温度変化を示すグラフである。

#### 【符号の説明】

- 1－シリコニット環状炉
- 2－反応容器
- 3－炭素質材料とアルカリ土類金属化合物の混合ペレット
- 4－セラミックファイバー
- 5－シリコンゴム栓
- 6－フロンガス導入用シリコンチューブ
- 7－温度測定用熱電対

【図1】



【図2】

